

Оптические свойства тонких пленок PbS

© О.Р. Ахмедов*, М.Г. Гусейналиев*, Н.А. Абдуллаев+, Н.М. Абдуллаев+, С.С. Бабаев+, Н.А. Касумов+

* Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана, Аз-7000 Нахчывань, Азербайджан

+ Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, Аз-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: orucahmedov@mail.ru

(Получена 17 марта 2015 г. Принята к печати 26 марта 2015 г.)

Методом спектроскопической эллипсометрии исследована комплексная диэлектрическая функция тонких пленок PbS в спектральном диапазоне 0.74–6.45 эВ при температуре 293 К. Определены значения критических энергий, равные соответственно $E_1 = 3.53$ и $E_2 = 4.57$ эВ. Лучшая подгонка для обоих энергетических областей получилась в критической точке 2D ($m = 0$). Также исследованы спектры комбинационного рассеяния света и спектры оптического поглощения в тонких пленках PbS. Из зависимости $(ahv)^2$ от $h\nu$ установлена ширина запрещенной зоны PbS: $E_g = 0.37$ эВ.

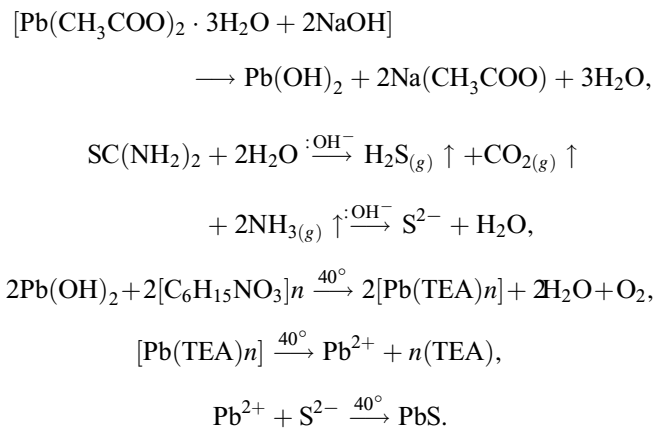
1. Введение

Узкозонные полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ являются базовыми термоэлектрическими материалами в области температур 300–950 К [1], перспективными материалами в полупроводниковой оптоэлектронике для создания инжекционных лазеров и фотоприемников, которые функционируют в инфракрасном диапазоне длин волн [2], а также незаменимыми модельными объектами для научных исследований. В этой группе сульфид свинца (PbS), являющийся узкозонным полупроводником (≈ 0.41 эВ при комнатной температуре), широко применяется во многих областях, таких как Pb^{2+} ионоселективных датчиков [3], в микро- и оптоэлектронике, нанотехнологии [4], в фотометрических переключателях [5], в солнечных элементах [6] и т.д. В отличие от всех других полупроводников температурный коэффициент запрещенной зоны в PbS положительный [7]. Кроме того, при получении тонких пленок PbS в условиях одновременного осаждения с CdS могут быть получены гетероструктуры с совершенно новыми свойствами полупроводникового материала [8].

2. Получение тонких пленок PbS и методика эксперимента

Из известных методов получения пленок сульфидов свинца по своей простоте и эффективности отличается технология гидрохимического осаждения с использованием в качестве халькогенизатора тиоамидов, в первую очередь тиомочевины [9]. Для получения тонких пленок PbS методом химического осаждения был использован раствор, изготовленный из следующих реагентов, взятых в одинаковых количествах (по объему): уксусная кислота, $Pb(CH_3COO)_2$ — 0.07 М; гидроксида натрия (NaOH) — 0.3 М; триэтанолламин $N(CH_2CH_2OH)_3$ — 0.06 М; тиомочевина $(NH_2)_2CS$ — 0.17 М. Процесс химического осаждения проведен внутри 60 миллилитрового лабораторного стакана при 400°C. В раствор за-

ранее помещали в вертикальном положении стеклянную подложку. В течение всего процесса раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки. Через 20 мин подложка удалялась из раствора, промывалась дистиллированной водой и сушилась. После этого процесса на стеклянной подложке была получена однородная, темно-коричневого цвета тонкая пленка PbS. Механизм реакции для формирования PbS с помощью триэтанолламина (ТЭА), как комплексообразователя, выглядит следующим образом:



3. Экспериментальные результаты и обсуждения

Полученные тонкие пленки были исследованы методом рентгеновской дифракции на дифрактометре BRUKER „D-8 ADVANCE“. Результаты анализа представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, по результатам рентгенодифракционного анализа на образцах тонких пленок PbS, полученных методом химического осаждения, угловые положения рентгеновских рефлексов соответствуют объемным монокристаллам сульфида свинца. Расположение и интенсивности всех дифракционных пиков полностью совпадают с литературными данными для PbS [10].

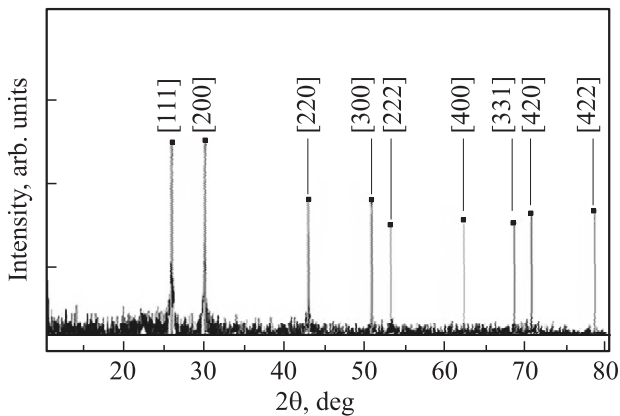


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки PbS, полученной методом химического осаждения.

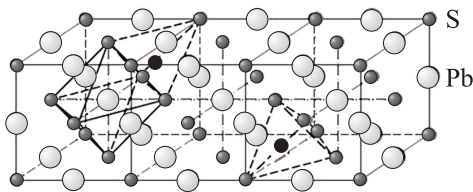


Рис. 2. Модель кубической структуры B_1 ($Fm\bar{3}m$).

Сульфид свинца кристаллизуется в кубическую решетку B_1 (NaCl) с пространственной группой ($Fm\bar{3}m$), которая представлена на рис. 2. По разным данным значение постоянной решетки PbS равно 0.594, 0.5936 и 0.5929 нм. В полученных нами пленках значение постоянной решетки составляло 0.5946 нм. В базе элементарной ячейки PbS со структурой B_1 находится 8 атомов, из них четыре атома свинца (Pb) в позициях 4(a) с координатами (000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) и четыре атома серы (S) в позициях 4(b) с координатами (1/2 1/2 0), (0 0 1/2), (0 1/2 0) и (1/2 0 0) [11].

Исследования методом рентгеновской дифракции дают информацию о расположении атомов в кристаллической решетке, параметрах элементарной ячейки и симметрии кристаллов. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет получить информацию о связях между атомами, о характерных частотах фононов, силовых константах межатомных связей, о фонон-фононном, фонон-электронном взаимодействиях и др. [12]. В данной работе приводятся результаты исследований тонких пленок PbS методом КРС и спектроскопической эллипсометрии. Как отмечено выше, элементарная ячейка PbS содержит 8 атомов, этому соединению присущи 24 фононные моды, из которых 3 акустические, а остальные 21 оптические моды (КР — активные, ИК — активные и тихие моды). В объемных кристаллах PbS в спектрах КРС обычно наблюдаются LO фононы с частотой 205 см^{-1} [13–15]. При исследованиях комбинационного рассеяния света в нанокри-

сталлах PbS, размерами 6.6 и 3.8 нм [13], наблюдаются КР — активные оптические моды со сдвинутыми частотами, лежащими в диапазоне $200\text{--}215$ и $400\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Отличие экспериментально полученных частот фононов в структурах с квантовыми точками (КТ) от их значений в объемных материалах объясняется эффектом локализации оптических фононов в КТ. В работах [13,14] также указывается на наблюдение фононов 1-го и 2-го порядков в указанных диапазонах.

Измерения спектров КРС были проведены на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG ($\lambda = 532\text{ нм}$) с максимальной мощностью 10 мВт. Спектральное разрешение было не хуже 0.5 см^{-1} . Детектором рассеянного излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до -100°C) CCD камера (1024×128 пикселя), работающая в режиме счета фотонов. Время экспозиции обычно составляло 60 с. Измерения спектров КРС в тонких пленках PbS производились в геометрии обратного рассеяния. Нами исследовались спектры комбинационного рассеяния света в тонких пленках PbS с толщиной 100–110 нм, полученных методом гидрохимического осаждения из раствора. На рис. 3 представлен типичный спектр КРС.

В объемных кристаллических полупроводниках раман-активные моды обычно соответствуют продольным (LO) и поперечным (TO) оптическим фононам, в то время как другие моды, такие как поверхностные фононы вообще не наблюдаются из-за низких интенсивностей. Однако в наших пленках, из-за возрастания роли поверхности, возможно наблюдение поверхностных фононов в спектрах КРС [13].

Мы считаем, что наблюдаемые особенности в спектрах КРС (рис. 3) при 230 и 460 см^{-1} соответствуют 1-му и 2-му порядку продольного оптического фонона LO: $1LO$ (230 см^{-1}) и $2LO$ (460 см^{-1}), что согласуется с литературными данными [13,14]. Максимумы

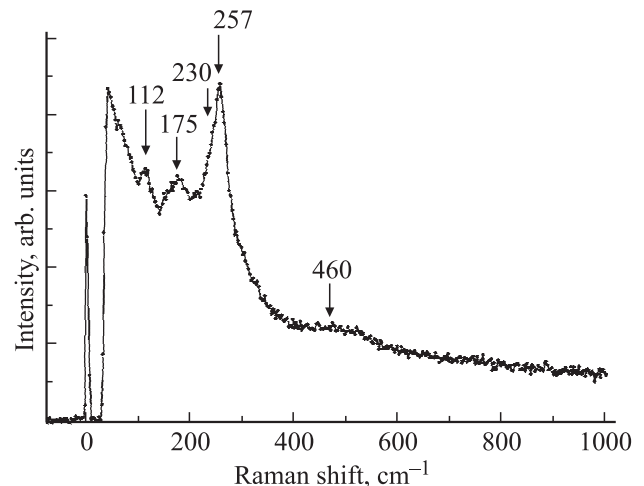


Рис. 3. Спектр КРС тонкой пленки PbS.

на частотах 112 и 175 см⁻¹, возможно, обусловлены комбинацией поперечных акустических фононов (ТА) и поперечных оптических (ТО) фононов. Наиболее интенсивная линия при 257 см⁻¹, по нашему мнению, обусловлена поверхностными фононами.

В работе [15] при исследовании спектров КРС в наноструктурах PbS предполагается, что мода с частотой 151 см⁻¹ возникает вследствие комбинации поперечных акустических фононов и поперечных оптических фононов, а мода 194 см⁻¹ обусловлена проявлением поверхностных фононов.

Для определения оптических параметров тонких пленок PbS, полученных путем химического осаждения, на образцах проведены эллипсометрические измерения. Метод спектроскопической эллипсометрии (СЭ) считается эффективным методом для определения ε и n спектров материалов в широком энергетическом диапазоне [16]. Измерения проводились на эллипсометре марки „J.A. WOLLAM COMPANY-M2000 SPECTROSCOPIC ELLIPSO METER“. Полная толщина тонких пленок была порядка 102.1 нм (толщина самой пленки — 87.7 нм, шероховатость — 14.4 нм).

По результатам измерений были построены экспериментальные зависимости мнимой (ε₂(ω)) и реальной (ε₁(ω)) частей комплексной диэлектрической функции тонкой пленки PbS при комнатной температуре в энергетическом диапазоне от 0.74 до 6.45 эВ.

Критические точки тонкой пленки получены посредством анализа экспериментальных спектров реальных (ε₁) и мнимых (ε₂) компонентов комплексной диэлектрической функции, непосредственно анализом вторых производных спектров d²ε₁(ω)/dω² и d²ε₂(ω)/dω². Суть этого метода состоит в подгонке вторых производных экспериментальных (ε₁) и (ε₂) к стандартным аналитическим функциям.

Теоретическая подгонка вычисленных вторых производных экспериментальных спектров d²ε₁(ω)/dω² и d²ε₂(ω)/dω² проводилась с помощью программы „Graphical Analysis 3 Demo“. Для этого в каждом из спектров выделили две энергетические области 2.3–4.3 и 4.2–5.4 эВ (для области 0.7–2.3 эВ никаких подгонок провести не удалось). В результате нами были определены две критические точки: E₁ = 3.53 и E₂ = 4.57 эВ, характерные для соединения PbS. Лучшая подгонка для обоих энергетических регионов получилась в критической точке типа 2D (m = 0).

Для изучения оптических свойств тонкой пленки PbS на стеклянных подложках был использован инфракрасный спектрофотометр „Nikolet IS-10“.

На рис. 4 показан спектр инфракрасного поглощения тонкой пленки PbS, существующий на фоне пиков функциональных групп. Известно, что в инфракрасной области спектра ряд функциональных групп приводит к появлению некоторых пиков в спектре поглощения. На рис. 4 наблюдаемый в области высоких энергий пик при 3430 см⁻¹ соответствует О–Н группе воды, поглощающей тонкой пленкой PbS, причем факт поглощения во-

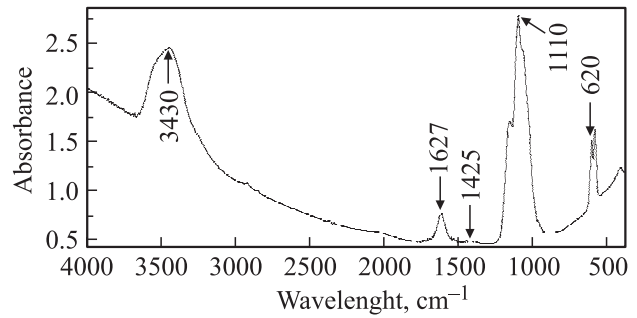


Рис. 4. Спектр поглощения тонкой пленки PbS.

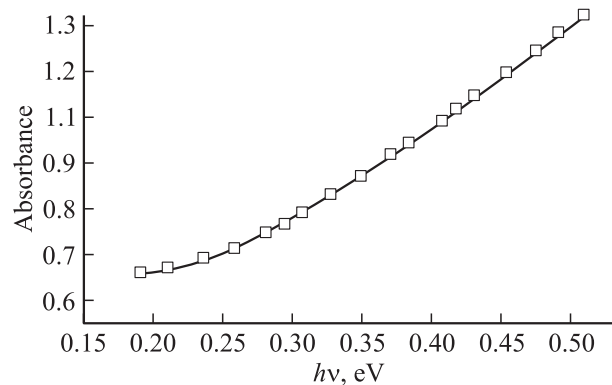


Рис. 5. Спектр оптического поглощения тонкой пленки PbS.

ды поверхностью подтверждается существованием пика 1627 см⁻¹ этой группы. Слабый пик, наблюдаемый при 1425 см⁻¹, проявляется за счет колебаний метанольной группы СН₃, используемой в процессе осаждения. Этот факт подтверждается также существованием пика в области ~ 3000 см⁻¹, соответствующего колебаниям метанола СН₃. Колебаниям С–О соответствует интенсивный пик на частоте 1110 см⁻¹, а колебаниям С–Н — пик на частоте 620 см⁻¹.

На рис. 5 показан спектр оптического поглощения тонкой пленки PbS в ИК области. Как известно, для вычисления ширины запрещенной зоны полупроводника используется формула Тауца [17]:

$$(ahv)^{1/n} = A(hv - E_g), \quad (1)$$

где A — постоянное число, E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, hv — энергия фотона, а n в зависимости от типа перехода может иметь четыре различных значения. Так, для разрешенного прямого перехода n = 1/2, для разрешенного непрямого перехода n = 2, для запрещенного прямого перехода n = 3/2, для запрещенного непрямого перехода n = 3 [18]. Для этого соединения выполняется соотношение n = 1/2, так как PbS является прямозонным полупроводником. Чтобы найти значение ширины запрещенной зоны полупроводника, были построены зависимости кривых (ahv)² от hv (рис. 6).

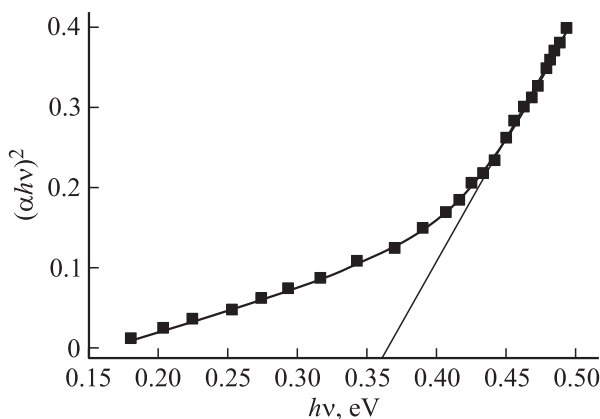


Рис. 6. Зависимость $(\alpha hv)^2$ от hv для тонкой пленки PbS, полученной методом химического осаждения.

Из пересечения прямой с осью (hv) можно определить ширину запрещенной зоны. Для полученных нами тонких пленок PbS значение ширины запрещенной зоны составило $E_g = 0.37$ эВ. Полученное нами значение для тонкой пленки PbS хорошо согласуется с литературными данными [19].

4. Заключение

На стеклянной подложке получены тонкие пленки PbS с толщиной 102.1 нм. Методом спектроскопической эллипсометрии исследована комплексная диэлектрическая функция тонких пленок PbS в спектральном диапазоне 0.74–6.45 эВ при температуре 293 К. Теоретическая подгонка была проведена с использованием программы графического анализа. Определены значения критических энергий, равные соответственно $E_1 = 3.53$ эВ и $E_2 = 4.57$ эВ. Лучшая подгонка для обоих энергетических регионов получилась в критической точке типа 2D ($m = 0$). Также исследованы спектры комбинационного рассеяния света и спектр оптического поглощения, выделенный из фона пиков множества функциональных групп, которые характерны для инфракрасной области в тонких пленках PbS. Из зависимости $(\alpha hv)^2$ от hv установлена ширина запрещенной зоны: $E_g = 0.37$ эВ.

Список литературы

- [1] А.И. Власенко, С.Н. Левицкий, П.А. Генцарь, Ц.А. Крыськов. *Актуальные проблемы ФТТ: Сб. докл. Междунар. науч. конф.* В 3-х т. (Минск, Беларусь, 2009) т. 2, центр БГУ.
- [2] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [3] M.S. Ghamsari, M.K. Araghi, S.J. Farahani. *Mater. Sci. Eng. B*, **133**, 113 (2006).
- [4] A.M. Malyarevich et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 1195 (2007).
- [5] T.K. Chaudhuri. *Int. J. Ener. Res.*, **16**, 481 (1992).

- [6] S. Gunes et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 420 (2007).
- [7] R.K. Das, S. Sahoo, G.S. Tripathi. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 433 (2004).
- [8] M. Gugliemi et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **11**, 229 (1997).
- [9] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент* (Екатеринбург, УрО РАН, 2006) с. 21.
- [10] S. Abe, K. Mochizuki, K. Masumoto, *Nippon Kinroku. J. Jpn., Inst. Met.*, **56**, 1479 (1992).
- [11] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Письма ЖЭТФ*, **89**, 279 (2009).
- [12] Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев, И.А. Мамедова, З.И. Бадалова, Р.А. Гулиев, Р. Рауфар, К. Wakita, Н.Т. Мамедов. *ФТП*, **47** (6), 751 (2013).
- [13] A.V. Baranov, K.V. Bogdanov, E.V. Ushakova, S.A. Cherevkov, A.V. Fedorov, S. Tschardtke. *Opt. Spectrosc.*, **109**, 268 (2010).
- [14] M. Cheraghizade, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, A. Sa'aei. *Majlesi J. Telecom. Dev.*, **2**, 163 (2013).
- [15] А.Г. Милёхин. Автореф. докт. дис. (Новосибирск, Ин-т ФП СО РАН, 2007).
- [16] М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
- [17] J. Tauc (ed.). *Amorphous and Liquid Semiconductors* (N.Y., Plenum Press, 1974) p. 159.
- [18] J.I. Pankove. *Optical Process in Semiconductors* (New Jersey, USA, (1971) p. 34.
- [19] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma. *Thin Sol. Films*, **441**, 104 (2003).

Редактор А.Н. Смиронов

Optical properties of thin films of PbS

O.R. Akhmedov*, M.G. Guseinaliyev*,
N.A. Abdullaev⁺. N.M. Abdullaev⁺. S.S. Babaev⁺,
N.A. Kasumov⁺

* Nakhchivan branch of the ANAS,
Az-7000 Nakchivan, Azerbaijan
⁺ Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan Republic,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Spectroscopic ellipsometry method investigated the complex dielectric function of thin films of PbS in the spectral range of 0.74–6.45 eV at 293 K. Determine the critical energy is equal to, respectively, $E_1 = 3.53$ and $E_2 = 4.57$ eV. The best fit for both energy region received at the critical point 2D ($m = 0$). Also studied the Raman spectra and the spectrum of the optical absorption in thin films PbS. The absorption spectrum was PbS relation to the background peaks selected from a plurality of functional groups which are characteristic of the infrared region. The band gap of PbS thin film determined from the relationship $(\alpha hv)^2$ was $hv E_g = 0.37$ eV.